

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 1月26日

出願番号

Application Number:

特願2001-018889

[ST.10/C]:

[JP2001-018889]

出願人

Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2002年 3月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3012063

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P-35953
 【提出日】 平成13年 1月26日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 G03F 7/09
 G03F 7/11

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 山崎 純明

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 川村 浩一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版用原版

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、親水性ポリマーが化学的に表面に結合した固体粒子を含有する親水性層を有することを特徴とする平版印刷版用基板。

【請求項2】 支持体と親水性層との間に下塗り層を有することを特徴とする請求項1記載の平版印刷版用基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規な親水性層を有する平版印刷版用基板に関し、特に、平版印刷版用原版として用いたときに、膜強度が低下することなく、高い親水性を有することができる平版印刷版用基板に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、平版印刷版に用いる親水性基板又は親水性層としては、陽極酸化されたアルミ基板、若しくはさらに親水性を上げるためにこの陽極酸化されたアルミ基板をシリケート、ポリビニルホスホン酸（特開平7-1853号）、ポリビニル安息香酸などの下塗り剤で処理された基板又は親水性層が用いられてきた。これらアルミ支持体を用いた親水化基板若しくは親水性層に関する研究が盛んに行われている。また、特開昭59-101651号には、感光層の下塗り層としてスルホン酸基を有するポリマーを使用する技術が記載されている。

【0003】

一方、アルミニウムの様な金属支持体を用いずPET（ポリエチレンフタレート）、セルロースアセテートなどのフレキシブルな支持体を用いたときの親水性層に関しては、特開平8-292558号に記載の親水性ポリマーと疎水性ポリマーとからなる膨潤親水層、EP0709228号に記載のマイクロポーラスな親水性架橋シリケート表面を有するPET支持体、特開平8-272087号、及び特開平8-507727号に記載の親水性ポリマーを含有し加水分解された

テトラアルキルオルソシリケートで硬化された親水性層、等の技術が知られている。

【0004】

これらの親水性層を設けることによって、印刷開始時に汚れの生じ難い良好な印刷物が得られる平版印刷版を与えたが、より実用的な観点からさらなる親水性層の親水性がより高く、より厳しい印刷条件においても、親水性層が支持体から剥離しなく、汚れの生じない印刷物が得られる平版印刷版用原版が望まれていた。すなわち、従来から親水性層の親水性を上げるためにには親水層中の保水量を高めれば良いことが分かっている。しかし、従来の親水性層では保水量を高めようとすると、膜の膨潤性が大きくなり膜の構造が弱くなり膜強度が低下する、もしくは支持体と親水性層との密着性が悪くなることが問題であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、前記従来における諸問題を解決することであり、すなわち、親水性層の膜強度が低下することなく、高い親水性を有し、特に印刷汚れ性が改善され、厳しい印刷条件においても、汚れが生じない印刷物が得られる、ボジ型またはネガ型の平版印刷版用基板を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記の目的を達成すべく銳意検討した結果、親水性ポリマーで表面修飾された固体粒子を含有する親水性層を支持体上に設けることにより、膜強度の低下することなく高い親水性を有する平版印刷版用基板が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0007】

すなわち、本発明は以下の通りである。

- (1) 支持体上に、親水性ポリマーが化学的に表面に結合した固体粒子を含有する親水性層を有することを特徴とする平版印刷版用基板。
- (2) 支持体と親水性層との間に下塗り層を有することを特徴とする上記(1)記載の平版印刷版用基板。

【0008】

本発明者らは上記のように非常に高い親水性を発現する技術として、支持体上に、親水性ポリマーが化学的に表面結合した固体粒子を含有する親水性層を設けることにより、上記問題を解決した。すなわち、支持体上に固体粒子が密に分散し、凹凸表面を形成すると同時に、粒子表面には親水性ポリマーが修飾されているので、水が入り込みやすく、保水量が飛躍的に向上し、優れた親水性が得られる。また、これらの親水性層中の親水性ポリマーは架橋されていないので、水で膨潤しにくく、膜強度が低下することなく、優れた親水性を有することができる。このようにして、従来の技術ではトレードオフの関係にあった保水性と密着性の関係を解決することにより本発明の効果が発揮されたものと考えられる。

【0009】

この基板上に、感光性または感熱性の画像形成層を設けることができる。この画像形成層は、ポジ作用感応性組成物またはネガ作用感応性組成物を含有する。

【0010】

また、本発明の平版印刷版用基板は、上記支持体と親水性層との間に下塗り層を設けることが好ましい。これにより、支持体と親水性層との密着性を向上することができる。

さらに本発明の平版印刷版用基板は支持体表面（固体表面）が粗面化されていることが好ましい。固体表面に凹凸を付与することにより、非画像部領域の親水性が高く、疎水性／親水性のディスクリミネーションの程度が増強され、印刷時の汚れ性が更に向上する。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

【0012】

〔平版印刷版用基板〕

まず、本発明の平版印刷版用基板の特徴である、支持体上に設けられる親水性層について説明する。

本発明の親水層は、親水性ポリマーが化学的に表面に結合した固体粒子を含有

する。本明細書では、固体粒子の表面に親水性ポリマーが化学的に結合することを、表面修飾とも言う。

【0013】

親水性ポリマーが結合する固体粒子としては、無機粒子が好ましく、例えば酸化亜鉛、二酸化チタン、酸化鉄、ジルコニアなどの金属酸化物；無水ケイ酸、含水ケイ酸カルシウム及び含水ケイ酸アルミニウムなどの、それ自体は可視域に吸収を持たないケイ素含有酸化物（ホワイトカーボンとも呼ばれる）；クレー、タルク、カオリン、ふっ石などの粘土鉱物粒子等が使用できる。

無機粒子の平均粒径は10μm以下であることが好ましく、より好ましくは5nm～5μm、更に好ましくは10nm～5μmである。この範囲内において、以下に述べる光架橋性粒子の製造段階において、安定に製造することが可能であるとともに、支持体との良好な接着性が保て、また、表面付近の粒子も良好に保持される。

【0014】

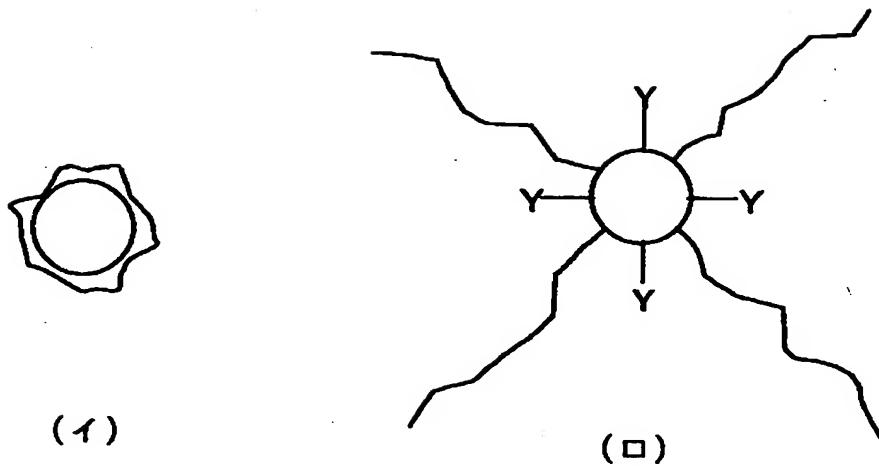
親水性と膜強度、更に親水性ポリマーによる表面修飾の容易性の観点から、上記無機粒子のうち特にケイ素含有酸化物が好ましい。具体的には、日産化学工業（株）製スノーテックスZL（粒径70～100nmシリカ40%コロイド水溶液）、富士シリシア化学（株）製サイリシア350（粒径3.5μm）、日本アエロジル（株）製AEROSIL130（粒径160nmシリカ）、日本アエロジル（株）製AEROSIL200（粒径16nmシリカ）、水澤化学工業（株）製ミズカシルP-527U（粒径60nmシリカ）等が挙げられる。

【0015】

本発明では、上記固体粒子表面に、親水性ポリマーが化学的に結合している。用いる親水性ポリマー及び固体粒子との結合状態は特に限定されない。下記（イ）で示すような形態が一般的であるが、本発明では、下記（ロ）で示すような親水性ポリマー鎖の末端が固体粒子表面に直接的に化学結合したグラフト型形態が好ましい。

【0016】

【化1】



【0017】

グラフト型形態(ロ)の場合には、親水性ポリマーはグラフト的に固体粒子表面に結合しており、水を大きく吸収し保水性を高めることができ、この結果、高い親水性を示す。更に、親水性ポリマーを表面修飾するに際して固体粒子上に存在する反応性基Y(例えばOH基)が、粒子表面に残存するので、架橋剤を添加して固体粒子同士を相互に架橋させることができ、これにより、親水性層は、優れた高い膜強度を維持したまま高い親水性を示すことができる。

【0018】

用いることができる親水性ポリマーは、特に限定されない。親水性ポリマーが有する親水性官能基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、アミノ基、及びその塩、アミド基、水酸基、エーテル基、ポリオキシエチレン基などを挙げることができる。

【0019】

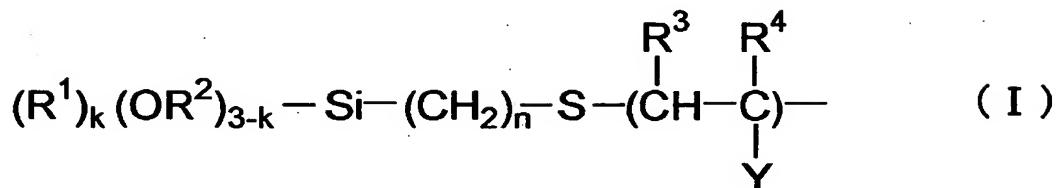
親水性ポリマーによる表面修飾は、従来から公知の方法を適宜応用することによって製造することができる。例えば、ポリマー主鎖末端にシランカップリング基を有する親水性ポリマーを用いてソルゲル反応によりシリカ粒子表面に親水性ポリマーを容易に導入することができる。

ポリマー主鎖末端にシランカップリング基を有する親水性ポリマーとしては、

下記一般式 (I) で表されるポリマーが挙げられる。

【0020】

【化2】



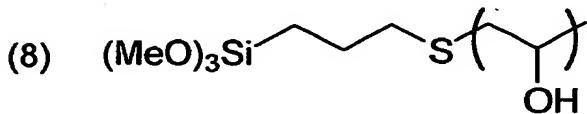
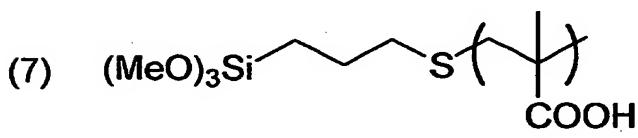
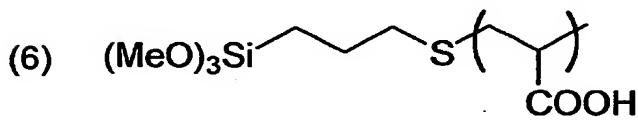
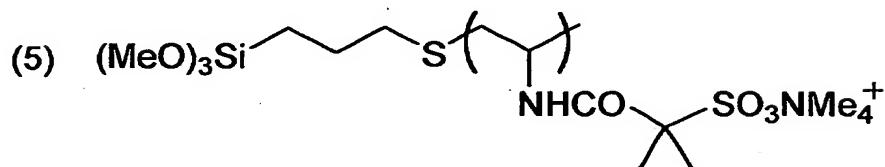
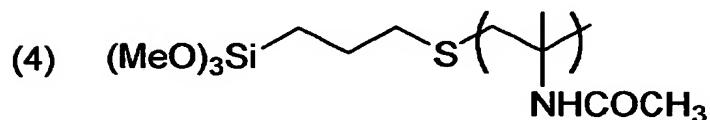
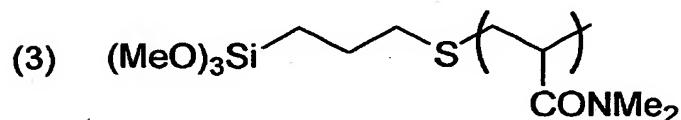
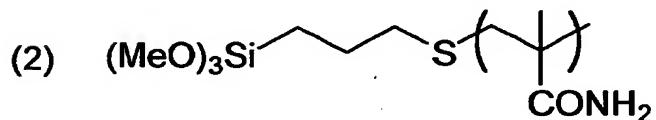
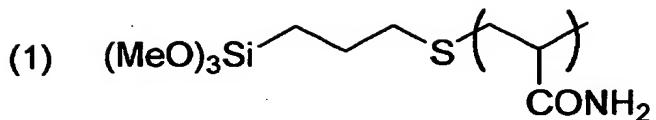
【0021】

式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子または炭素数 8 以下の炭化水素基を表し、 k は 0、1 又は 2 を表し、 n は 1 ~ 8 の整数を表す。Y は $-NHCOCH_3$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CON(CH_3)_2$ 、 $-COCH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OH$ 、 $-CO_2M$ 又は $-CONHC(CH_3)_2SO_3M$ を表し、M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びオニウムからなる群から選択されるいずれかを表す。

具体例としては以下の親水性ポリマーを挙げることができる。

【0022】

【化3】



【0023】

親水性ポリマーにより表面修飾する他の方法としては、シリカ表面を重合開始能を有するシランカップリング剤で処理し、その後、親水性モノマーをグラフト重合反応させる方法が挙げられ、これにより親水性ポリマーにより修飾された表面修飾粒子を得ることができる。

【0024】

用いることができる親水性モノマーとしては、以下のモノマーを挙げることが

できる。例えば、(メタ)アクリル酸もしくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、アリルアミンもしくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸もしくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸もしくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチレン(メタ)アクリレート、3-スルホプロピレン(メタ)アクリレートもしくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸もしくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アリルアミンもしくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基もしくはそれらの塩、2-トリメチルアミノエチル(メタ)アクリレートもしくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基もしくはそれらの塩、等を使用することができる。

【0025】

上記の表面修飾する方法について、具体的には、鈴木昇、湯沢信子、遠藤敦、宇津木弘「色材」57, 429(1984)、吉岡博、池野正行「表面」21, 33(1983)、宇津木弘「表面」16, 525,(1978)、K. Tanaka, et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 5 3, 1242 (1980)、M.L. Hair, W. Hertl. J. Phys. Chem. 77, 1965 (1973)、Ya. Davydov et al., Chromatographia, 14, 13 (1981)、K. Unger et al., Colloid Polym. Sci., 252, 317 (1974)、R. Burwell, O. Leal, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 342 (1974)、W. Stoeber, Kolloid-Z 149, 39(1956)、K. Yoshinaga, et al., Polym. Adv. Technol., 3, 91(1992)、N. Tsubokawa, et al., Polym. J. 2 1, 475(1989)、Franz. Pat. 1368765DAS 1163784等の総説及びそれに引例の文献、特許等の記載の方法に従って合成することができる。

【0026】

また、用いることができる架橋剤としては、下記一般式(II)で表される加水分解重合性化合物を挙げることができる。

【0027】

【化4】



【0028】

式(II)中、 R^5 および R^6 は同一であっても異なっていてもよく、アルキル基又はアリール基を表し、XはSi、Al、TiまたはZrを表し、mは0~2の整数を表す。 R^5 または R^6 がアルキル基を表す場合の炭素数は好ましくは1から4である。またアルキル基またはアリール基は置換基を有してもよい。尚、この化合物は低分子化合物であり、分子量1000以下であることが好ましい。

【0029】

加水分解重合性化合物中にアルミニウムを含むものとしては、例えば、トリメトキシアルミネート、トリエトキシアルミネート、トリプロポキシアルミネート、テトラエトキシアルミネート等を挙げることができる。チタンを含むものとしては、例えば、トリメトキシチタネート、テトラメトキシチタネート、トリエトキシチタネート、テトラエトキシチタネート、テトラプロポキシチタネート、クロロトリメトキシチタネート、クロロトリエトキシチタネート、エチルトリメトキシチタネート、メチルトリエトキシチタネート、エチルトリエトキシチタネート、ジエチルジエトキシチタネート、フェニルトリメトキシチタネート、フェニルトリエトキシチタネート等を挙げることができる。ジルコニウムを含むものとしては、例えば、前記チタンを含むものに対応するジルコネートを挙げができる。

【0030】

加水分解重合性化合物中にケイ素を含むものとしては、例えば、トリメトキシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシ

シラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等を挙げることができる。

これらの内特に好ましいものとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、シフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等を挙げることができる。

【0031】

本発明の表面修飾粒子と一般式 (II) で表される化合物は、一種のみ使用しても2種以上を併用してもよい。また、一般式 (II) の化合物は、部分的に加水分解後、脱水縮合していくてもよい。基板に塗布する前の画像形成材料の溶液の状態における保存安定性を高めるために、一般式 (II) で表される加水分解重合性有機金属化合物が部分加水分解重合した無機重合体の活性金属水酸基、例えば、シラノール基 (Si-OH) を保護することが有効である。シラノール基の保護は、 t -ブタノール、 i -ブロピルアルコール等の高級アルコールでシラノール基をエーテル化 (Si-OR) することにより達成することができる（ここでRは、単に何らかの基であることを意味し、特定の基を表すものではない）。具体的には、シリカ微粒子が分散した無機相に前記高級アルコールを添加することにより実施することができる。このとき無機相の性質により、例えば、無機相を加熱して脱離した水を留去する等の手段により無機相を脱水することにより保存安定性をさらに向上させることができる。該加水分解重合の触媒となりうる酸、または塩基、例えば塩酸、アンモニア等が無機相中に存在する場合には、これらの濃度を下げることも一般的に有効である。これらは、無機相を酸、または塩基により中和することにより容易に実施することができる。

【0032】

本発明において、表面修飾粒子が一般式 (II) で表される架橋剤によって架橋

された表面修飾粒子と架橋剤の複合体は平版印刷版用基板の親水層全固形分に対し2~90重量%、好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~50重量%の量で親水層中に含有させる。粒子の含有量が2重量%を下回ると保水性が不十分となり、地汚れが生じやすくなる。50重量%を上回ると親水層の強度が低下して耐刷性が低下し、また、支持体と親水層との接着性が低下する。

【0033】

〔表面修飾粒子-架橋剤複合体形成法〕

本発明における表面修飾粒子-架橋剤からなる有機無機複合体は、加水分解重合して調製され、その方法は公知のいかなる方法でもよく、例えば、「ゾルーゲル法の科学」（アグネ承風社）記載の方法を用いることができる。好ましい例として、本発明の表面修飾粒子と架橋剤（例えば一般式（II）の化合物）が分散されたアルコール溶液、好ましくはメタノールまたはエタノール溶液に触媒として酸（リン酸、塩酸、硫酸、酢酸）特に好ましくはリン酸、塩酸、または、アルカリ（アンモニア水）を添加して、出発溶液を調製する。次に、0~100°C、好ましくは10~80°Cで還流下で5分~6時間特に好ましくは10分~2時間攪拌し、加水分解重合させて表面修飾粒子-架橋剤からなる有機無機複合体を形成させることができる。

【0034】

本発明の親水層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては特に限定されるものではなく、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができる。

これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1~50重量%である。また塗布、乾燥

後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、一般的に0.5~5.0 g/m²が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【0035】

本発明の親水性層の膜厚は、好ましくは0.001 g/m²~10 g/m²、より好ましくは0.01 g/m²~5 g/m²である。この範囲内において、本発明の親水性の効果が良好に発揮し得るとともに、支持体との密着性も良好であり、十分な耐刷性が得られる。

【0036】

本発明に使用される支持体としては、特に制限はないが、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酛酸セルロース、酢酸酛酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート若しくは蒸着された、紙若しくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも、前記支持体表面を兼ねることができるポリエステルフィルムが特に好ましい。

【0037】

本発明に使用される好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウム

であるが、完全に純粹なアルミニウムは精鍛技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.8mmである。

【0038】

本発明では、前記のように支持体表面が粗面化されていることが好ましい。本発明で用いられる支持体表面（固体表面）の凹凸について説明する。

【0039】

(表面凹凸の規定)

2次元粗さパラメータの中心線平均粗さ R_a が0.1~1μm、最大高さ R_y が1~10μm、十点平均粗さ R_z が1~10μm、凹凸の平均間隔 S_m が5~80μm、局部山頂の平均間隔 S が5~80μm、最大高さ R_t が1~10μm、中心線山高さ R_p が1~10μm、中心線谷深さ R_v が1~10μmである。

上記2次元粗さパラメータは以下の定義に基づくものである。

【0040】

〔中心線平均粗さ R_a 〕 粗さ曲線から中心線の方向に測定長さ L の部分を抜き取り、この抜き取りの中心線と粗さ曲線との偏差の絶対値を算術平均した値。

〔最大高さ R_y 〕 粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の山頂線と谷底線の間隔を、粗さ曲線の縦倍率の方向に測定した値。

【0041】

〔十点平均粗さ〕 粗さ曲線からその平均値の方向に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の平均線から縦倍率の方向に測定した、最も高い山頂から5番目までの山頂の標高(Y_p)の絶対値の平均値と、最も低い谷底から5番目までの谷底の標高(Y_v)の絶対値の平均値との和をマイクロメートル(μm)で表した値。

【0042】

〔凹凸の平均間隔 S_m 〕 粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分において一つの山及びそれに隣り合う一つの谷に対応する平均線の和を求め、この多数の凹凸の間隔の算術平均値をミリメートル (mm) で表した値。

〔局部山頂の平均間隔 S 〕 粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分において隣り合う局部山頂間に對応する平均線の長さを求め、この多数の局部山頂の間隔の算術平均値をミリメートル (mm) で表した値

【0043】

〔最大高さ R_t 〕 粗さ曲線から基準長さだけ抜き取った部分の中心線に平行な 2 直線で抜き取り部分を挟んだときの 2 直線の間隔の値。

〔中心線高さ R_p 〕 粗さ曲線からその中心線方向に測定長さ L を抜き取り、この抜き取り部分の中心線に平行で最高の山頂を通る直線との間隔の値。

〔中心線谷深さ R_v 〕 粗さ曲線からその中心線方向に測定長さ L の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線に平行で最深の谷底を通る直線との間隔の値。

【0044】

(凹凸作成法の種類)

固体表面に粗面を設けるためには、様々な手段を採用することができる。例えば、固体表面の表面をサンドブラスト加工やブラシ加工などで機械的にこすり、表面を削って凹部を形成し、粗面を設けることができる。また、機械的エンボス加工でも凹凸を設けることができる。さらに、グラビア印刷などで表面に凸部を形成して粗面を設けてもよい。固体微粒子（マット剤）を含有する層を、塗布あるいは印刷のような手段で固体表面の表面に形成して粗面を設けてもよい。固体微粒子は、高分子フィルムを作成する段階で高分子フィルム中に含有させ（内添し）、高分子フィルム表面に凹凸を形成することもできる。さらに、溶剤処理、コロナ放電処理、プラズマ処理、電子線照射処理、X線照射処理等を用いて粗面を形成することもできる。以上の手段を組み合わせて実施してもよい。サンドブラスト加工もしくは樹脂の印刷により粗面を形成する手段もしくは固体微粒子を添加して凹凸を形成する手段が、特に好ましく実施できる。

【0045】

(固体微粒子法)

上記固体微粒子としては、金属微粒子、金属酸化物微粒子、有機または無機の高分子または低分子微粒子などの様々な種類の物質を利用できる。微粒子の具体例としては、銅粉、スズ粉、鉄粉、酸化亜鉛粉、酸化珪素粉、酸化チタン粉、酸化アルミニウム粉、二硫化モリブデン粉、炭酸カルシウム粉、クレー、マイカ、コーンスターーチ、窒化ホウ素、シリコーン樹脂粒子、ポリスチレン樹脂粒子、フッ素樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、ポリエステル樹脂粒子、アクリロニトリル共重合体樹脂粒子、ステアリン酸亜鉛およびベヘン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子の平均粒子径は、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。微粒子をシート表面に付着させる、あるいは微粒子含有層をシート表面に設ける場合、微粒子の平均粒子径は粗面の凹凸の大きさとほぼ対応する。微粒子をシート中に内添する場合、粗面の凹凸の大きさは微粒子の平均粒子径とシートの厚さにより決定される。従って、後者の場合は最適な凹凸の大きさを得るため、シートと微粒子の組み合わせにより実験的に最適な粒子径を決定する必要がある。

【0046】

支持体表面に固体微粒子を固定して凹凸を形成する方法の具体例としては、フィルム形成の前に固体微粒子を添加しフィルムを形成する方法、固体微粒子をバインダーに分散させた液を塗布乾燥させる方法、フィルム形成後に微小粒子を機械的圧力でフィルム中に押し込む方法、フィルム形成後に固体微粒子を電着する方法等が挙げられる。

フィルム形成の前に固体微粒子を添加しフィルムを形成する方法の具体的な方法としては次のような例を挙げることができる。固体微粒子として顔料を配合したP E Tマスターバッチを溶融押出し後、冷却ドラム上に成膜し、次いで縦方向・横方向の順に延伸し、最後に熱処理することにより、凹凸のあるP E Tフィルムが得られる。顔料には酸化チタン、アルミナ、シリカのうち、1種または2種以上を配合したものを用いることができる。フィルムの中心線平均表面粗さは配合する顔料の粒径と配合量で調整できる。例えば、顔料の粒径が $1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ 程

度のものを0.5~5重量%程度配合することにより調整でき、顔料の粒径が大きい程、配合量が多い程中心線平均表面粗さは増大する。目的の凹凸表面を得るために、顔料の粒径を決定し、配合量を調整する必要がある。

【0047】

(サンドブラスト法)

サンドブラストとは細かい粒度の研削材を高分子フィルム表面に高速投射することによりフィルム表面に凹凸をつける方法である。サンドブラスト処理は公知の方法でよく、例えばカーボランダム（炭化珪素粉）、金属粒子等を圧縮空気と共にフィルム表面に強力に吹き付け、その後水洗乾燥を経て目的を達成することができる。サンドブラスト処理によるフィルムの中心線平均表面粗さの制御は、吹き付ける粒子の粒径、処理量（面積当たりの処理頻度）により行うことができ、粒子の粒径が大きくなる程、処理量が多くなる程、フィルム表面の中心線平均表面粗さは大きくなる。

さらに詳しくは、サンドブラスト処理は、研削材を圧縮空気でフィルム表面に吹き付けることにより表面処理を行うものであり、それによって形成される凹凸は、サンドブラスト処理の条件により調整される。

【0048】

処理条件としてはサンドブラスト吹き出しノズルから研削材を吹き出してフィルムに吹き付けるのであるが、研削材の吹き出し量（ブラスト量）、サンドブラスト吹き出しノズルとフィルムとの角度及び間隔（ブラスト角度、ブラスト距離）を調整する必要がある。そして、エアチャンバーから送り出す圧縮空気によってホッパー内の研削材をサンドブラスト吹き出しノズルから吹き出させてフィルム表面に吹き付けることにより、適正化した処理条件でサンドブラスト処理をするのである。これらの方法は具体的にはたとえば、特開平8-34866号公報、特開平11-90827号公報、特開平11-254590号公報などに公知の方法として記載されている。

ここで、かかるサンドブラスト処理における処理条件は、処理後に研削材や被研削物がフィルム表面に残らず、また、フィルムの強度が低下しないような条件にする必要があるが、かかる処理条件は経験的に適宜設定することができる。

【0049】

具体的には、研削材としてはけい砂その他の研削材が用いられるが、特には粒径が0.05~10mm、更には0.1~1mmのけい砂を用いることが好ましい。また、ブラスト距離は100~300mmとするのが好ましく、ブラスト角度は45~90度、更には45~60度とするのが好ましい。また、ブラスト量は1~10kg/minとすることが好ましい。サンドブラスト処理により、ポリイミドフィルム表面に該研削材や被研削物が残らないようにし、更に研削深さを制御するためである。なお、研削深さは0.01~0.1μmにとどめることが好ましく、それによりフィルムの強度が低下しないようにすることができる。

【0050】

本発明では、更に上記支持体と親水性層との間に、下塗り層を設けることが好ましい。本発明において好ましい下塗層は、親水性結合剤及びシリカを含有する下塗層である。

【0051】

下塗層中の親水性結合剤として、通常蛋白質、好ましくはゼラチンを使用できる。しかしながら、ゼラチンは一部又は全面的に合成、半合成又は天然重合体で置換できる。ゼラチンに対する合成代替物には、例えばポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、及びそれらの誘導体、特にそれらの共重合体がある。ゼラチンに対する天然代替物には、例えば他の蛋白質例えばゼイン、アルブミン及びカゼイン、セルロース、サッカライド、澱粉及びアルギメントがある。一般にゼラチンに対する半合成代替物には、変性天然生成物、例えばゼラチンをアルキル化剤又はアシル化剤で変換することにより、又はゼラチンに重合性单量体をグラフトすることによって得られるゼラチン誘導体、及びセルロース誘導体例えばヒドロキシアルキセルロース、カルボキシメチセルロース、フタロイルセルロース及びセルロースサルフェートがある。

【0052】

前記下塗層中の好ましいシリカは、アニオン系の二酸化ケイ素である。コロイドシリカは好ましくは少なくとも $100\text{m}^2/\text{g}$ の表面積、更に好ましくは少な

くとも $300\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する。

【0053】

コロイドシリカの表面積は、J. Amer. Chem. Soc. 60巻(1938年)の309~312頁にS. Brunauer, P. H. Emmett 及びE. Teller によって発表された BET 値法により測定する。

【0054】

シリカ分散液は、他の物質例えばアルミニウム塩、安定剤、殺菌剤等も含有できる。

【0055】

かかる種類のシリカは、KIESELSOL 100, KIESELSOL 300 及びKIESELSOL500 (KIESELSOL はドイツ国レファーグゼンの Farbenfabriken Bayer AGの登録商標であり、数字は m^2/g での表面積を表す) の名で市販されている。

【0056】

下塗層中でのシリカに対する親水性結合剤の重量比は、1未満であるのが好ましい。下限はそれ程重要ではないが、少なくとも0.2であるのが好ましい。シリカに対する親水性結合剤の重量比は0.25~0.5であるのが更に好ましい。

【0057】

前記下塗層の被覆量は、 200 mg/m^2 より大であることが好ましく、また 750 mg/m^2 未満であることが好ましい。更に好ましくは 250 mg/m^2 ~ 500 mg/m^2 である。

【0058】

前述した下塗層組成物の被覆は、所望によって界面活性剤の存在下に、水性コロイド分散液から行うのが好ましい。

【0059】

〔画像形成層の説明〕

(感光性層若しくは感熱性層)

本発明において、親水性層上に設けられる画像形成層(感光性層若しくは感熱性層)は、ポジ作用感応性組成物又はネガ作用感応性組成物を含有してなる。

【0060】

(ポジ作用感応性組成物)

本発明において、ポジ作用感応性組成物としては、以下に示す従来公知のポジ作用感応性組成物〔(a)～(b)〕を用いることが好適である。

【0061】

(a) ナフトキノンジアジドとノボラック樹脂とを含有してなる従来から用いられているコンベンショナルポジ作用感光性組成物。

(b) 酸分解性基で保護されたアルカリ可溶性化合物と酸発生剤との組み合せを含有してなる化学増幅型ポジ作用感光性組成物。

【0062】

上記(a)及び(b)は、いずれも当分野においてはよく知られたものであるが、以下に示すポジ作用感応性組成物〔(c)～(e)〕と組み合わせて用いることがさらに好適である。

【0063】

(c) 特開平10-282672号に記載の現像処理不要な平版印刷版を作製することが出来る、スルホン酸エステルポリマーと赤外線吸収剤とを含有してなるレーザー感応性ポジ組成物。

(d) EP652483号、特開平6-502260号に記載の現像処理不要な平版印刷版を作製することが出来る、カルボン酸エステルポリマーと、酸発生剤若しくは赤外線吸収剤とを含有してなるレーザー感応性ポジ組成物。

(e) 特開平11-095421号に記載のアルカリ可溶性化合物、及び熱分解性でありかつ分解しない状態ではアルカリ可溶性化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を含有してなるレーザー感応性ポジ組成物。

(f) アルカリ現像溶出型ポジ平版印刷版を作製することができる、赤外線吸収剤、ノボラック樹脂、及び溶解抑制剤を含有してなるアルカリ現像溶出ポジ型組成物。

【0064】

上記(a)～(f)で示したポジ作用感応性組成物で用いられる化合物を以下に説明する。

「酸発生剤」

ポジ作用感応性組成物において使用される酸発生剤は、熱若しくは光により酸を発生する化合物であり、一般的には、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、マイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物及びそれらの混合物等を挙げることができ、これらを適宜選択して使用することができる。

【0065】

例えば、S.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18,387(1974)、T.S.Bal et al., Polymer, 21,423(1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号、特開平3-140, 140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al., Macromolecules, 17,2468(1984)、C.S. Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478, Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al., Macromolecules, 10(6),1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104, 143号、米国特許第3 39, 049号、同第410, 201号、特開平2-150, 848号、特開平2-296, 514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al., Polymer J. 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al., J.Org. Chem., 43,3055(1978)、W. R. Watt et al., J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al., Polymer Bull., 14,279(1985)、J.V.Crivello et al., Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al., J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17,2877(1979)、欧州特許第370, 693号、米国特許第3, 902, 114号、欧州特許第233, 567号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同410, 201号、同339, 049号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、同3, 604, 581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al., Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al., J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17,1047(1979) 等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al., Teh,

Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478, Tokyo, Oct(1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、

【0066】

米国特許第3, 905, 815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al., J.Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al., Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D.Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、S.Hayase et al., J.Polymer Sci., 25, 753(1987)、E.Reichman et al., J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al., J.Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al., Tetrahedron Lett., (24)2205(1973)、D.H.R.Barton et al., J.Chem. Soc., 3571(1965)、P.M.Collins et al., J.Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M.Rudinstein et al., Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al., J. Imaging Technol., 11(4), (1985)、H.M.Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al., J.Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S.Hayase et al., Macromolecules, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis et al., J.Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F.M.Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧洲特許第0290, 750号、同046, 083号、同156, 535号、同271, 851号、同0, 388, 343号、米国特許第3, 901, 710号、同4, 181, 531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、TUNOOKA et al., Polymer Preprints Japan, 35(8)、G.Berner et al., J.Rad. Curing, 13(4)、W.J.Mijs et al., Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo、H.Adachi et al., Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧洲特許第0199, 672号、同84515号、同199, 672号、同044, 115号、

同0101, 122号、米国特許第4, 618, 554号、同4, 371, 605号、同4, 431, 774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルホネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0067】

また、酸発生剤をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、例えば、M.E.Woodhouse et al., J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S.P.Pappas et al., J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al., Makromol. Chem. Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al., Makromol. Chem. 152, 153, 163(1972)、J.V.Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3, 849, 137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-14603号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

さらに、V.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al., Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D.H.R.Barton et al., J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3, 779, 778号、歐州特許第126, 712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0068】

本発明において、酸発生剤の添加量は、感光性層若しくは感熱性層の全固形分に対し、通常0.001~40重量%程度であり、0.01~20重量%が好ましく、0.1~5重量%がさらに好ましい。

【0069】

「アルカリ可溶性化合物」

ポジ作用感応性組成物において使用されるアルカリ可溶性化合物は、ポジ型に適用される場合には、溶解抑止剤との共存下によりアルカリ可溶性が低下し、溶解抑止剤の分解により、アルカリ可溶性が回復するアルカリ可溶性化合物である

【0070】

ポジ作用感応性組成物において使用されるアルカリ可溶性化合物としては、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、アクリル樹脂等を挙げることができる

本発明で使用されるノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を、酸性条件下で縮合させて得られる樹脂である。好ましいノボラック樹脂としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、m-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、p-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、o-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、オクチルフェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、m-/p-混合クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、フェノール/クレゾール(o-、m-、p-又はm-/p-、m-/o-、o-/p-混合のいずれでもよい)の混合物とホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂等が挙げられる。これらのノボラック樹脂は、重量平均分子量が800~200,000で、数平均分子量が400~60,000のものが好ましい。

【0071】

ポジ作用感応性組成物において使用されるノボラック樹脂以外のアルカリ可溶性化合物としては、例えばポリヒドロキシスチレン類、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、ヒドロキシスチレン-無水マレイン酸共重合体、アルカリ可溶性基を有するアクリル系ポリマー、アルカリ可溶性基を有するウレタン型ポリマー等が挙げられる。ここでアルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、イミド基等が挙げられる

【0072】

また、ポリ-p-ヒドロキシスチレン、ポリ-m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、p-ヒドロキシスチレン-無水マレイン酸共重合体等のヒドロキシスチレン系ポリマーを用いる場合には重

量平均分子量が2,000~500,000、さらに、4,000~300,000のものが好ましい。

【0073】

アルカリ可溶性基を有するアクリル系ポリマーの例としては、メタクリル酸-ベンジルメタクリレート共重合体、ポリ(ヒドロキシフェニルメタクリルアミド)、ポリ(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシエチルアクリレート)、ポリ(2、4-ジヒドロキシフェニルカルボニルオキシエチルアクリレート)や、特願平8-211731明細書に記載のポリマー等が挙げられる。これらのアクリル系ポリマーは重量平均分子量が2,000~500,000、好ましくは4,000~300,000のものが好ましい。

【0074】

アルカリ可溶性基を有するウレタン型ポリマーの例としては、ジフェニルメタノジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネート、テトラエチレングリコール、2、2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸を反応させて得られる樹脂等が挙げられる。

これらのアルカリ可溶性ポリマーのうち、ヒドロキシスチレン系ポリマー及びアルカリ可溶性基を有するアクリル系共重合体は現像性の点で好ましい。

【0075】

本発明において、アルカリ可溶性化合物は、酸分解性基で保護されていてもよく、該酸分解性基としては、エステル基、カーバメイト基等が挙げられる。

【0076】

本発明において、これらのアルカリ可溶性化合物の含有量は、感光性層若しくは感熱性層の全固形分中、10~90重量%程度であり、20~85重量%が好ましく、30~80重量%がさらに好ましい。アルカリ可溶性化合物の含有量が10重量%未満であると感光性層若しくは感熱性層の耐久性が悪化し、また、90重量%を越えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

また、これらのアルカリ可溶性化合物は、1種類のみで使用してもよいし、あるいは2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0077】

「溶解阻止剤」

ポジ作用感応性組成物において使用される溶解阻止剤とは、酸の作用により分解しアルカリ可溶性となる化合物である。該溶解阻止剤としては、t-ブチルエステル、t-ブチルカーバーメート、アルコキシエチルエステル、等のレジスト分野で用いられている化学増幅系の酸分解性基で保護されたカルボン酸、フェノール化合物等が挙げられる。

【0078】

本発明において、溶解阻止剤の含有量は、感光性層若しくは感熱性層の全固形分中、5～90重量%程度であり、10～80重量%が好ましい。

【0079】

好適なキノンジアジド化合物類としては、o-キノンジアジド化合物を挙げることができる。

本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個のo-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、o-キノンジアジドは熱分解によりアルカリ可溶性化合物の溶解抑制能を失うことと、o-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により、感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライトーセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons. Inc.)第339～352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させたo-キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン-(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3, 046, 120号及び同第3, 188, 210号等に記載されているベンゾキノン-(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0080】

さらにナフトキノン-（1，2）-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン-（1，2）-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な○-キノンジアジド化合物としては、数多くの特許関連の文献に報告があり知られている。例えば、特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英國特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号等に記載されているものを挙げることができる。

【0081】

本発明において、○-キノンジアジド化合物の含有量は、感光性層若しくは感熱性層の全固形分中、1～50重量%程度であり5～30重量%が好ましく、10～30重量%がさらに好ましい。これらの化合物は単独で使用することができるが、数種の混合物として使用してもよい。○-キノンジアジド化合物の含有量が1重量%未満であると画像の記録性が悪化し、一方、50重量%を超えると画像部の耐久性が劣化したり感度が低下したりする。

【0082】

本発明において、○-キノンジアジド化合物以外の上記化合物の含有量は、感光性層若しくは感熱性層の全固形分中、1～50重量%程度であり、5～30重量%が好ましく、10～30重量%が好ましい。

【0083】

（ネガ作用感応性組成物）

本発明において、ネガ作用感応性組成物としては、以下に示す從来公知のネガ

作用感応性組成物（（g）～（h））を用いることができる。

【0084】

（g）光架橋性基を有するポリマー、アジド化合物を含有してなるネガ作用感応性組成物。

（h）特開昭59-101651号に記載のジアゾ化合物を含有してなるネガ作用感応性組成物。

（i）US262276号、特開平2-63054号に記載の光重合開始剤、付加重合性不飽和化合物を含有してなる光重合性ネガ作用感応性組成物。

（h）特開平11-095421号記載のアルカリ可溶性化合物、酸発生剤、酸架橋性化合物を含有してなるネガ作用感応性組成物。

【0085】

上記（g）～（h）で示したネガ作用感応性組成物で用いられる化合物を以下に説明する。

【0086】

「光架橋性基を有するポリマー」

ネガ作用感応性組成物において使用される光架橋性基を有するポリマーは、水性アルカリ現像液に対して親和性を持つ光架橋性基を有するポリマーが好ましく、例えば、US5064747号に記載び分子の主鎖又は側鎖に-CH=CH-CO-のような光架橋性基を有するポリマー；特公昭54-15711号に記載の桂皮酸基とカルボキシル基を有する共重合体；特開昭60-165646号に記載のフェニレンジアクリル酸残基とカルボキシル基を有するポリエステル樹脂；特開昭60-203630号に記載のフェニレンジアクリル酸残基とフェノール性水酸基を有するポリエステル樹脂；特公昭57-42858号に記載のフェニレンジアクリル酸残基とナトリウムイミノジスルホニル基を有するポリエチル樹脂；特開昭59-208552号に記載の側鎖にアジド基とカルボキシル基を有する重合体等が使用できる。

本発明において、光架橋性基を有するポリマーの含有量は、感光性層若しくは感熱性層の全固形分中、5～100重量%程度であり、10～95重量%が好ましく、20～90重量%が好ましい。

【0087】

「アジド化合物」

ネガ作用感応性組成物において使用されるアジド化合物としては、2, 6-ビス(4-アジドベンザール)-4-メチルシクロヘキサン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルフィド等が挙げられる。

本発明において、アジド化合物の含有量は、感光性層若しくは感熱性層の全固形分中、5~95重量%程度であり、10~90重量%が好ましく、20~80重量%がさらに好ましい。

【0088】

「アルカリ可溶性化合物」

ネガ作用感応性組成物において使用されるアルカリ可溶性化合物は、前記ポジ作用感応性組成物に用いられるアルカリ可溶性化合物と同様である。

【0089】

「ジアゾ化合物」

ネガ作用感応性組成物において使用されるジアゾ樹脂としては、例えばジアゾジアリールアミンと活性カルボニル化合物との縮合物の塩に代表されるジアゾ樹脂があり、感光性、水不溶性で有機溶剤可溶性のものが好ましい。

特に好適なジアゾ樹脂としては、例えば4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-3'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン4-ジアゾ-3-メチル-4'-エトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン等とホルムアルデヒド、バラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、4, 4'-ビス-メトキシメチルジフェニルエーテル等との縮合物の有機酸塩または無機酸塩である。

この際の有機酸としては、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン

酸等が挙げられ、無機酸としては、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、チオシアン酸等が挙げられる。

【0090】

更に、特開昭54-30121号公報に記載の主鎖がポリエステル基であるジアゾ樹脂；特開昭61-273538号公報に記載の無水カルボン酸残基を有する重合体と、ヒドロキシル基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂；ポリイソシアネート化合物とヒドロキシル基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂等も使用しうる。

【0091】

本発明において、ジアゾ樹脂の含有量は、感光性層若しくは感熱性層全固形分に対して、0~40重量%程度が好ましい。また必要に応じて、2種以上のジアゾ樹脂を併用してもよい。

【0092】

「光重合開始剤及び付加重合性不飽和化合物」

ネガ作用感応性組成物において使用される付加重合性不飽和化合物及び光重合開始剤としては、米国特許第2,760,863号、同第3,060,023号、特開昭62-121448号等に記載の2個またはそれ以上の末端エチレン基を有する付加重合性不飽和化合物及び光重合開始剤が挙げられる。

【0093】

本発明において、付加重合性不飽和化合物の含有量は、感光性層若しくは感熱性層全固形分に対して、5~95重量%程度であり、5~80重量%が好ましい。また、光重合開始剤の含有量は、感光性層若しくは感熱性層全固形分に対して、1~80重量%程度であり、5~50重量%が好ましい。

【0094】

「酸発生剤」

ネガ作用感応性組成物において使用される酸発生剤は、前記ポジ作用感応性組成物で用いられる酸発生剤と同様である。

【0095】

「酸架橋性化合物」

ネガ作用感應性組成物において使用される酸架橋性化合物とは、酸の存在下で架橋する化合物を指し、例えば、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基、若しくはアルコキシメチル基でポリ置換されている芳香族化合物及び複素環化合物が挙げられるが、その中でも好ましい例として、フェノール類とアルデヒド類を塩基性条件下で縮合させた化合物が挙げられる。

前記の化合物のうち好ましいものとしては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドを前記のように塩基性条件下で縮合させた化合物、同様にして、m-クレゾールとホルムアルデヒドから得られる化合物、ビスフェノールAとホルムアルデヒドから得られる化合物、4, 4'-ビスフェノールとホルムアルデヒドから得られる化合物、その他、GB第2, 082, 339号にレゾール樹脂として開示された化合物等が挙げられる。

これらの酸架橋性化合物は、重量平均分子量が500～100, 000で数平均分子量が200～50, 000のものが好ましい。

【0096】

他の好ましい例としては、EP-A第0, 212, 482号に開示されているアルコキシメチル又はオキシラニルメチル基で置換された芳香族化合物、EP-A第0, 133, 216号、DE-A第3, 634, 671号、DE第3, 711, 264号に開示された単量体及びオリゴマーメラミン-ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0, 212, 482号に開示されたアルコキシ置換化合物等がある。

さらに他の好ましい例は、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル、N-アルコキシメチル又はN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体である。このなかでは、N-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

また、低分子量又はオリゴマーシラノールは、ケイ素含有架橋剤として使用できる。これらの例は、ジメチル-及びジフェニル-シランジオール、並びに既に予備縮合され且つこれらの単位を含有するオリゴマーであり、例えば、EP-A第0, 377, 155号に開示されたものを使用できる。

【0097】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらによって限定されるものではない。

【表面修飾粒子の合成例1】

下記の操作によって末端にシランカップリング基を有する親水性ポリマーでシリカ粒子表面を修飾された表面修飾粒子（S-1）を合成した。

【0098】

（末端にシランカップリング基を有する親水性ポリマー（P-1）の合成）

三口フラスコにアクリルアミド25g、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン3.5g、ジメチルホルムアミド51.3gを入れて窒素気流下、65℃まで加熱し、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)0.25g添加し、反応を開始した。6時間攪拌した後、室温まで戻して酢酸エチル1.5L中に投入したところ固体が析出した。その後、ろ過を行い、十分酢酸エチルで洗浄し、乾燥を行った（収量21g）。GPC（ポリスチレン標準）により5000の重量平均分子量を有するポリマーであることが分かった。

【0099】

（表面修飾シリカ粒子（S-1）の合成）

高速攪拌機にシリカ微粒子（富士シリシア化学（株）製、サイリシア350）10g、上記末端にシランカップリング基を有する親水性ポリマー8g、ベンゾオキサシレピンジメチルエステル1g、25%アンモニア水溶液5g、トルエン200mlを入れ18000rpmにて1時間攪拌して混合した。

この混合液を攪拌機、冷却管、脱水用トラップを備えたフラスコに入れ、トルエン還流温度の下で2時間加熱攪拌を行った。攪拌したのち、フラスコ内容物を遠心分離機に入れて7000rpmにて30分間の分離操作を行い、トルエン溶液と沈積物とに分離した。超音波分離機を用いてこの沈積物を水400ml中に分散し、分散後、再び遠心分離機により分離操作を行うことによって沈積物を洗浄した。このアセトン洗浄の操作をさらに2回繰り返した後、得られた沈積物を自然乾燥して白色粉末（S-1）14.4gを得た。TG-DTA（セイコー電子工業（株）製）を用いて有機物の熱重量減少を測定したところ12.5%の重

量減少が見られた。

【0100】

〔表面修飾粒子の合成例2〕

下記の操作によって末端にシランカップリング基を有する親水性ポリマーでシリカ粒子表面を修飾された表面修飾粒子（S-2）を合成した。

【0101】

（末端にシランカップリング基を有する親水性ポリマー（P-2）の合成）

三口フラスコに2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸2.5g、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン1.2g、メタノール52.4gを入れて窒素気流下、60℃まで加熱し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.25g添加し、反応を開始した。6時間攪拌した後、室温まで戻してアセトン1.5L中に投入したところ固体が析出した。その後、ろ過を行い、十分アセトンで洗浄し、乾燥を行った（収量1.9g）。GPC（ポリスチレン標準）により3500の重量平均分子量を有するポリマーであることが分かった。

【0102】

（表面修飾シリカ粒子（S-2）の合成）

末端にシランカップリング基を有する親水性ポリマー（P-2）を用いた以外は上記表面修飾粒子の合成例1と同様の方法で表面修飾粒子（S-2）を合成した。収量13.2gでTG-DTA（セイコー電子工業（株）製）による熱重量減少量は10.5%であることが分かった。

【0103】

〔表面修飾粒子の合成例3〕

下記の操作によって末端にシランカップリング基を有する親水性ポリマーでシリカ粒子表面を修飾された表面修飾粒子（S-3）を合成した。

【0104】

（末端にシランカップリング基を有する親水性ポリマー（P-3）の合成）

三口フラスコにN-ビニルアセトアミド5.0g、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン5.8g、ジメチルアセトアミド111.5gを入れて窒素気流下、65℃まで加熱し、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレニトリル

) 0.5 g 添加し、反応を開始した。6時間攪拌した後、室温まで戻して酢酸エチル2.0 L中に投入したところ固体が析出した。その後、ろ過を行い、十分アセトンで洗浄し、乾燥を行った(収量42 g)。GPC(ポリスチレン標準)により6000の重量平均分子量を有するポリマーであることが分かった。

【0105】

(表面修飾シリカ粒子(S-3)の合成)

三口フラスコにコロイダルシリカ水溶液(日産化学(株)製、スノーテックスZL)50 g、末端にシランカップリング基を有する親水性ポリマー(P-3)6 gを入れてpH 7.5に調製した後、70℃、4 h攪拌した。その後、室温まで冷却、アセトン500 mL中に投入したところ固体が析出、取り出しを行い、乾燥を行った。

乾燥後、水に再分散し遠心分離機により分離操作を行うことによりシリカ粒子を沈降させ上澄み液を除去、これを2回繰り返して精製を行った。精製後の表面修飾シリカ粒子(S-3)の収量は15 gであった。TG-DTA(セイコー電子工業(株)製)を用いて有機物の熱重量減少を測定したところ19.5%の重量減少が見られた。

【0106】

[表面修飾粒子の合成例4]

下記の操作によって末端にシランカップリング基を有する親水性ポリマーでシリカ粒子表面を修飾された表面修飾粒子(S-4)を合成した。

【0107】

(末端にシランカップリング基を有する親水性ポリマー(P-4)の合成)

三口フラスコにアクリル酸50 g、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン6.8 g、ジメチルアセトアミド114 gを入れて窒素気流下、65℃まで加熱し、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)0.5 g添加し、反応を開始した。6時間攪拌した後、室温まで戻して酢酸エチル2.0 L中に投入したところ固体が析出した。その後、ろ過を行い、十分アセトンで洗浄し、乾燥を行った(収量45 g)。GPC(ポリスチレン標準)により1500の重量平均分子量を有するポリマーであることが分かった。

【0108】

(表面修飾シリカ粒子 (S-4) の合成)

末端にシランカップリング基を有する親水性ポリマー (P-4) を用いた以外は表面修飾粒子の合成例3と同様の方法で表面修飾シリカ粒子 (S-4) の合成を行った。収量 12.5 g で TG-DTA (セイコー電子工業 (株) 製) による熱重量減少量は 18.6 % であることが分かった。

【0109】

〔表面修飾粒子の合成例5〕

下記の操作によって、シリカ粒子表面にグラフト的に親水性ポリマーが導入された表面修飾粒子 (S-5) を合成した。

【0110】

三口フラスコにシリカ微粒子 (日本エアロジル (株) 製、Aerosil 200) 6 g、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 4 g、トルエン 196 mL を入れて窒素気流下、トルエン reflux 温度で 12 時間反応させた。反応後、室温まで戻しメタノール 1 L 中に投入して 24 時間放置し、その後沈殿物をろ過して乾燥を行った (収量 5.2 g)。

【0111】

次に三口フラスコに得られたシリカ 4 g、4.7 mol/L アクリルアミド水溶液 72 mL、1 mol/L の硝酸水溶液で調製した 0.2 mol/L 硝酸ニアノニウムセリウム (IV) 硝酸水溶液 8 mL を入れて窒素気流下、30 °C で 1 h 反応させた。反応後、アセトン 1 L 中に投入したところ固体が析出、取り出しを行い、乾燥を行った。

乾燥後、水に再分散し遠心分離機により分離操作を行うことによりシリカ粒子を沈降させ上澄み液を除去、これを 2 回繰り返して精製を行った。精製後の表面修飾シリカ粒子 (S-5) の収量は 3.5 g であった。TG-DTA (セイコー電子工業 (株) 製) を用いて有機物の熱重量減少を測定したところ 20.5 % の重量減少が見られた。

【0112】

〔表面修飾粒子の合成例6〕

下記の操作によって、シリカ粒子表面にグラフト的に親水性ポリマーが導入された表面修飾粒子（S-6）を合成した。

【0113】

アクリルアミド水溶液の代わりに2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸水溶液を用いた以外は合成例5と同様の方法でシリカ粒子表面にグラフト的に親水性ポリマーが導入された表面修飾粒子S-6を合成した。収量3.1gでTG-DTA（セイコー電子工業（株）製）による熱重量減少量は19.3%であることが分かった。

【0114】

実施例1（ポジ型感光性平版印刷版用原版）

〔親水性層の作成〕

上記表面修飾粒子（S-1）1gにメタノール3gを加えガラスピーズを用いてペイントシェイカーで30分振とうさせることにより表面修飾粒子（S-1）のメタノール分散物を行た。この分散物にテトラエトキシシラン0.3g、リン酸／水（1／1重量比）0.06gを添加し、室温で20分間攪拌し、加水分解させて均一分散液を得た。

【0115】

得られた分散液を、親水性接着剤層で被覆した厚さ250μm（360g/m²）を有するポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に、ロットバー#10を用いて塗布を行い、100℃、10分乾燥して親水性層を得た。得られた親水性層の接触角（空中水滴、協和界面化学（株）製、CA-Z）を測定したところ、10°であった。

このようにして作成した親水性層上にポジの感光層として以下の画像形成層を塗布し、ポジ型感光性平版印刷版用原版を作製し、露光、現像及び印刷性評価を行った。

【0116】

〔画像形成層処方〕

（アルカリ可溶性ポリマー・ナフトキノン-1, 2-ジアジド系（コンベンショナルポジ系））

ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化合物0.9g、ピクトリアピュアブルーB.O.H.、0.05g、クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂(メタ:パラ=6:4、重量平均分子量1800)2.0g、メチルエチルケトン20g、メチルアルコール7gからなる組成物を前記の親水層に塗布したものを実施例1のポジ型平版印刷版用原版とした。

得られた実施例1のポジ型平版印刷版用原版を富士フィルム社製ステップガイドを通してPSライトで露光した後、富士フィルム社製現像液DP-4(1:8)を仕込んだ自動現像機を通して処理した。ついでハイデルKOR-D印刷機で印刷した。非画像部に汚れのない良好な印刷物が5,000枚得られた。

【0117】

実施例2~5

親水性ポリマーで修飾された粒子として下記の表1に示す各表面修飾粒子を使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、感光性平版印刷版用原版を作製し、露光、現像及び印刷性を評価した。詳しい結果を表1に示す。

【0118】

【表1】

表1

実施例	表面修飾粒子	親水性層の接觸角(度)	印刷性能 (5000枚での汚れ性)
2	S-3	9°	汚れなし
3	S-4	12°	汚れなし
4	S-5	15°	汚れなし
5	S-6	8°	汚れなし

【0119】

実施例6

ネガ型感熱性平版印刷版用原版

支持体及び親水性層は実施例1と同様のものを使用した。但し、画像形成層である感熱層は下記処方の組成物を塗布し、ネガ型感光性平版印刷版用原版を作製

し、露光、現像及び印刷性を評価した。

【0120】

〔架橋剤Aの合成〕

1- [α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル] - 4- [α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン20gを水酸化カリウム水溶液(10%)100mlに溶解させた。この反応液にホルマリン(37%)60mlを室温で攪拌しながら1時間かけて滴下した。反応液を室温にてさらに6時間攪拌した後、硫酸水溶液中に投入し、晶析させた。得られたペースト状沈殿をよく水洗した後、メタノール30mlを用いて再結晶することにより、白色粉末を得た(収量20g)。

【0121】

得られた化合物は、NMRにより1- [α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル] - 4- [α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンのヘキサメチロール化合物であることが分かった。逆相HPLC(カラム: Shimpack CLC-ODS(島津製作所製)、溶媒: メタノール/水=60/40→90/10)によるヘキサメチロール化合物の純度は92%であった。このヘキサメチロール化合物20gをメタノール1000mlに加温溶解させ、濃硫酸1mlを加え12時間加熱還流した。反応液を冷却後、炭酸カリウム2gを加え、さらに攪拌後、濃縮し、酢酸エチル300mlを加え、水洗、乾燥後、溶媒を留去し、白色固体を得た(収量22g)。

得られた化合物は1- (α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル) - 4- [α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンのヘキサメトキシメチル化合物であることが分かった。逆相HPLC(カラム: Shimpack CLC-ODS(島津製作所製)、溶媒: メタノール/水=60/40→90/10)によるヘキサメトキシメチル化合物の純度は90%であった。

【0122】

〔画像形成層処方〕

IRG22(IR染料、日本化薬製)0.1g、上記架橋剤A0.21g、フェノールホルムアルデヒドノボラック(重量平均分子量12000)2.1g、

ジフェニルヨードニウム-9, 10-ジメトキシアントラセンスルホネート0.02g、メガファックF-176（大日本インキ化学工業（株））製フッ素系界面活性剤)0.06g、メチルエチルケトン15g、2-メトキシ-1-プロパノール12gからなる組成物を前記実施例と同様の支持体に塗布したものを実施例6のネガ型感熱性平版印刷版用原版とした。

【0123】

得られた実施例6のネガ型平版印刷版を、ヒートモードレーザとしての半導体レーザ（波長825nm、ビーム系： $1/e^2 = 6 \mu\text{m}$ ）を用い、線速度8m/secで版面出力110mWに調節し、露光した。露光後110°Cで1分間加熱処理した後、富士写真フィルム（株）製現像液、DP-4（1:8）、 rins液FR-3（1:7）を仕込んだ自動現像機を通して処理した。次いで富士写真フィルム（株）製ガムGU-7（1:1）で版面を処理し、ハイデルKOR-D機で印刷した。非画像部に汚れのない印刷物が6000枚得られた。

次にこの実施例6のネガ型平版印刷版を45°C、相対湿度75%で保存し、同様の処理をしたが、同様に非画像部の汚れのない良好な印刷物が得られた。この際得られた印刷枚数は5000枚であった。

【0124】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の、支持体上に、親水性ポリマーが化学的に表面結合した固体粒子を含有する親水性層と直接化学的に結合し、かつ親水性官能基を有する高分子化合物からなる親水性層を設けてなる平版印刷版用基板を用いることにより、その上に適宜感應層を順に設けることにより、膜強度が低下することなく優れた親水性を得ることができ、特に印刷汚れ性が著しく改善され、厳しい印刷条件においても、汚れが生じない印刷物が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 親水性層の膜強度が低下することなく、高い親水性を有し、特に印刷汚れ性が改善され、厳しい印刷条件においても、汚れが生じない印刷物が得られる、ポジ型またはネガ型の平版印刷版用基板を提供する。

【解決手段】 支持体上に、親水性ポリマーが化学的に表面に結合した固体粒子を含有する親水性層を有することを特徴とする平版印刷版用基板。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社